

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT


INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

REC'D 22 JUL 2005

WIPO

PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 2891/18102 d/s	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/IPEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/003085	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24.03.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 26.03.2003
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01D53/14, C10K1/14, C01B3/52		
Anmelder UHDE GMBH		
<p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 6 Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enhalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p>		
<p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Bescheids</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		
Datum der Einreichung des Antrags 29.10.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 22.07.2005	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt - Gitschiner Str. 103 D-10958 Berlin Tel. +49 30 25901 - 0 Fax: +49 30 25901 - 840	Bevollmächtigter Bediensteter Cubas Alcaraz, J Tel. +49 30 25901-324	



Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
- ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt*):

Beschreibung, Seiten

2, 3, 6-8, 10-13	in der ursprünglich eingereichten Fassung
1, 4, 5, 9	eingegangen am 29.10.2004 mit Schreiben vom 28.10.2004

Ansprüche, Nr.

2-7	in der ursprünglich eingereichten Fassung
1	eingegangen am 29.10.2004 mit Schreiben vom 28.10.2004

Zeichnungen, Blätter

1/2, 2/2	in der ursprünglich eingereichten Fassung
----------	---

☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☒ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
- ☐ Beschreibung: Seite
 - ☒ Ansprüche: Nr. 3
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):
4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigefügten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).
- ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1,2,4-7
Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (IS) Ja: Ansprüche 1,2,4-7
Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) Ja: Ansprüche: 1,2,4-7
Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: US-A-5820837

2. Das Dokument D1, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, offenbart (siehe Spalte 3, Zeile 66-Spalte 5, Zeile 54; Figur) ein Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoffen und CO_2 aus Rohgasen unter Verwendung von zwei Absorptionsstufen (Referenzen 12 und 23) und einer Desorptionsstufe (Referenz 28). Nach einer Entspannungsstufe in einem Flashbehälter (Referenz 16) wird die beladene Absorbens aus der ersten Absorptionsstufe mit der regenerierten Lösung in einem Wärmetauscher (Referenz 19) vorgewärmt und dann in einem weiteren Flashbehälter (Referenz 20) entspannt. Der Gasstrom aus dem zweiten Flashbehälter wird gekühlt (Referenz 22) und in der zweiten Desorptionsstufe mit regenerierter Absorbens weiter behandelt. Die beladene Absorbens aus der zweiten Adsorptionsstufe wird in die Desorptionsstufe zurückgeführt.

Der zweite Flashbehälter (Referenz 20) in D1 arbeitet nicht bei erhöhtem Druck und es wird kein dritte Flashstufe für das beladene Absorbens aus der zweiten Absorptionsstufe vorgesehen. Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist somit neu (Artikel 33(2) PCT).

3. Mit dem in Anspruch 1 beschriebenen Verfahren ist es möglich, eine besonders hohe Aufkonzentrierung des H_2S -Gehalts auch bei niedrigerem $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -Verhältnis des Rohgas zu erreichen. Damit wird eine verbesserte Trennung von CO_2 und H_2S erzielt.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 wird daher als erfinderisch angesehen (Artikel 33(3) PCT).

4. Die Ansprüche 2 und 4-7 sind von Anspruch 1 abhängig und erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in Bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.

"Verfahren zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoff und CO₂ aus Rohgas"

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoff, organischen Schwefelkomponenten und CO₂ aus Roh-Erdgas der im Oberbegriff des Anspruches 1 angegebenen Gattung, wie es beispielsweise in der US-5 820 837-A beschrieben ist.

Wertstoffhaltige Gase, wie beispielsweise Erdgas oder Synthesegas, enthalten u.a. säurebildende Verunreinigungen, wie CO₂, H₂S, COS, CS₂ und/oder Mercaptane sowie HCN, die wegen der weiteren Nutzung der Gase entfernt werden müssen. Gesetzliche Bestimmungen zwingen nicht nur zur Senkung des Schwefelausstoßes, sondern auch der CO₂-Anteile, die darüber hinaus den Heizwert absenken. Verunreinigungen können störende Katalysatorgifte darstellen, Korrosionen hervorrufen u. dgl. mehr. Um Schwefelwasserstoffe zu entfernen, kann man chemische Absorptionsmittel, wie Ethanolamin, Alkali-Salzlösungen u.a., einsetzen oder aber auch physikalische Absorptionsmittel, wie z.B. Selexol, Propylencarbonat, Methanol u.a., wobei durch physikalische Absorptionsmittel auch noch organische Schwefelkomponenten entfernt werden können.

Durch Wahl und Einsatz eines selektiven Absorptionsmittels läßt sich bereits eine recht gute Selektivität der Entfernung von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen in bezug auf Kohlendioxid erzielen. Als selektiv wirkende Absorptionsmittel werden sowohl chemisch wirkende Absorptionsmittel, wie z.B. selektive Amine, als auch physikalische Absorptionsmittel, wie z.B. Selexol, Pursiol, Genosorb oder Morphysorb, genutzt. Diese Selektivität reicht je-

(Weiter ursprüngliche Unterlagen S. 2 bis 3)

- 4 -

betriebsenen Kohlevergasung beschränkt und daher ungeeignet für die Reinigung von rohem Erdgas analog für Synthesegas ohne N_2 . Dazu wird das mit hohem apparativen Aufwand eingesetzte Rohgas in zwei Stufen in einzelnen, in Reihe geschalteten Absorptionskolonnen mit Lösung behandelt.

Zum hier einschlägigen technologischen Umfeld sei, soweit Patentliteratur betroffen ist, noch auf die EP-0 033 029-A1 bzw. die entsprechende US-4 242 108, die EP-1 004 344 bzw. die entsprechende DE-198 54 353-A1, die EP-0 520 316-A1, die US-4 498 911 mit einer großen Menge an CO_2 im Gas, verwiesen, um nur einige Beispiele zu nennen.

Ein weiteres gattungsgemäßes Verfahren ist aus der US-5 820 837-A oder der DE-32 22 382-C2 bekannt, bei dem das zu reinigende Gas zunächst durch einen ersten Absorber geführt und dann dort mit einem vollständig regenerierten Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird. Das beladene Lösungsmittel wird über einen Erhitzer einem Abflash-Kessel und die dort freigesetzten Gase einem zweiten Absorber zugeführt, wo sie wieder mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden. Dabei wird allerdings nur ein Claus-Gas mit 33 Vol.-% H_2S erreicht, wie dies weiter unten noch näher dargestellt ist.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Lösung, mit der Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen einerseits möglichst selektiv entfernbar sind, was zum einen zu einem geringen Kohlendioxidgehalt im Sauergas führt und zum anderen den Nachteil hohen apparativen Aufwandes zur CO_2 -Abtrennung vermeidet.

Mit einem Verfahren der eingangs bezeichneten Art wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung durch die kennzeichnenden Merkmale des Hauptanspruches gelöst.

- 5 -

Mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise werden eine Reihe von Vorteilen erreicht, z.B. die spezifizierungsgerechte Produktion eines Claus-Gases, ausgehend von den ungünstigen Verhältnissen von H_2S zu CO_2 im Feedgas sowie die zusätzliche Gewinnung von nahezu reinem CO_2 bei erhöhtem Druck.

Eine Wirkungsverbesserung besteht darin, daß nach der zweiten Absorptionsstufe eine Flashstufe vorgesehen ist, in welcher das beladene Absorbens aus der zweiten Absorptionsstufe entspannt wird und das frei werdende Flashgas, welches im wesentlichen CO_2 und Anteile an H_2S enthält, in eine mindestens indirekt der zweiten Absorberstufe zuführende Leitung und das Absorbens in die Desorptionstufe geleitet wird.

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen, wobei es besonders vorteilhaft sein kann, wenn das beladene Absorbens nach der zweiten Absorptionsstufe und vor dem Eintritt in die Desorptionsstufe erwärmt wird, wobei die Erwärmung im indirekten Wärmetausch mit dem von der Desorptionsstufe kommenden Absorbensstrom erfolgt.

Zur weiteren Abreicherung des noch in dem die zweite Absorptionskolonne verlassenden angereicherten Absorptionsmittels enthaltenen Kohlendioxids wird das Absorptionsmittel in einen Flashbehälter bei erniedrigtem Druck entspannt. Die entstehende Gasphase wird mittels eines Flashgaskompressors der zweiten Absorptionskolonne wieder zugeführt. Dabei kann in Ausgestaltung nach der Erfindung vorgesehen sein, daß direkt vor der zweiten Absorptionsstufe eine Flashstufe angeordnet ist, in welcher das aus der Kondensationsstufe kommende Absorbens entspannt wird und das frei werdende Wertgas, welches im wesentlichen Kohlenwasserstoffe, H_2S und CO_2 enthält, in die erste Absorptionsstufe zurückgeführt wird.

(Weiter ursprüngliche Unterlagen S. 6 bis 8)

- 9 -

gereinigtes Gas verläßt. Dabei wird das Feedgas 1 zum Sumpf der Absorptionskolonne 41 geführt. Die im Gas enthaltenen Sauerstoffkomponenten werden im Gegenstrom von der im Kopf der Absorptionskolonne 41 aufgegebenen regenerierten Lösung 14 entfernt, wobei die in der Absorptionskolonne 41 enthaltenen Stoffaustauschelemente für die notwendige Stoffübertragung sorgen.

Das aus dem Sumpf der Absorptionskolonne 41 abgezogene, mit Sauerstoff beladene Absorptionsmittel (Leitung 3) wird einem Recyclegas-Flashbehälter 42 zugeführt und dort entspannt und im Kreislauf über einen Recyclegas-Verdichter 43 und die Leitung 4 in den Sumpf der Absorptionskolonne 41 zurückgeführt, insbesondere dann, wenn die im Absorptionsmittel gelösten Gaswertstoffe, wie Kohlenwasserstoff, Wasserstoff oder Kohlenmonoxid, zurückgewonnen werden sollen.

In der weiteren Prozeßführung wird die den Recyclegas-Flashbehälter 42 verlassende Lösung über die Leitung 5 einem ersten Wärmetauscher 44 zugeführt und dort vorgewärmt, dann über die Leitung 6 einem weiteren Wärmetauscher 46 zur weiteren Erwärmung zugeführt und von dort zu einem Hochdruck-Flashbehälter 47 geleitet. Die im Hochdruckflash freiwerdende Gasphase wird über die Leitung 8 zu einem Kühler 48 geleitet, während das anfallende Kondensat über Leitungen 11, 24 der im Prozeß vorgesehenen Desorptionskolonne 50 zugeleitet wird, wobei hier zur Erhöhung der Selektivität für Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen neben dem Hochdruck-Flashbehälter 47 ein Niederdruck-Flashbehälter 56 im Leitungsweg 20, 25 eingebaut ist.

Das den Kühler 48 verlassende Flashgas aus den Leitungen 9 und 23 wird dem Sumpf einer zweiten Absorptionskolonne 49 zugeführt. Im Gegenstrom wird dem Kopf der zweiten Absorptionskolonne 49 über die Leitung 15, 16, 17 als Teilstrom

Patentansprüche:

1. Verfahren zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoffen, organischen Schwefelkomponenten und CO₂ aus Rohgasen, wie z.B. Erdgas oder Synthesegas, unter Verwendung einer ersten Absorptionsstufe (41) und einer zweiten Absorptionsstufe (49) zur Abtrennung von im wesentlichen reinem CO₂ und der Verwendung einer Desorptionsstufe (50) zur Gewinnung eines schwefelwasserstoffreichen Gases, wobei das regenerierte Absorbens aus der Desorptionsstufe (50) den beiden Absorptionsstufen (41,49) wieder zugeleitet wird, wobei als Absorbens ein chemisch nicht aktives Lösungsmittel eingesetzt wird, und das von der ersten Absorptionsstufe (41) kommende (mit Schwefelwasserstoff, organischen Schwefelverbindungen und CO₂ angereicherte) Absorptionsmittel mit der von der Desorptionsstufe (50) kommenden heißen, regenerierten Lösung (12) in einem Wärmetauscher (44) vorgewärmt und dann in einem Hochdruck-Flashbehälter (47) entspannt und dann der zweiten Absorptionsstufe (49) zugeführt, und das Absorptionsmittel aus der zweiten Absorptionsstufe (49) in die Desorptionsstufe (50) zurückgeführt (26/27) wird, dadurch gekennzeichnet,
 - daß das von der Absorptionsstufe (41) kommende Absorptionsmittel bei einem erhöhten Druck, der sich zwischen dem Druck der Absorptionskolonne (41) und dem Druck der Desorptionskolonne (50) befindet, in dem gewählten höheren Druck in dem Hochdruck-Flashbehälter (47) entspannt wird,
 - daß der bei dem erhöhten Druck freiwerdende Gasstrom in einem Kondensator (48) gekühlt und dann der zweiten Absorptionsstufe (49) zugeführt wird, in der die Schwefelkomponenten mittels des (eingangs erwähnten) Teilstromes des von der Desorptionsstufe (50) kommenden regenerierten Absorptionsmittels (15,16,17) vollständig entfernt werden, und

- 14a -

- daß nach der zweiten Absorptionsstufe (49) eine Flashstufe (55) vorgesehen ist, in welcher das beladene Absorbens aus der zweiten Absorptionsstufe entspannt wird und das frei werdende Flashgas (19), welches im wesentlichen CO₂ und Anteile an H₂S enthält, in eine mindestens indirekt der zweiten Absorberstufe zuführende Leitung und das Absorbens (26) in die Desorptionstufe geleitet wird.

(Weiter ursprüngliche Ansprüche 2 und 4 bis 7, nunmehr Ansprüche 2 bis 6)